Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

Beiträge zur direkten Messung von Überführungszahlen.

Inaugural-Dissertation,

die nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät

der Kgl. Universität Breslau

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

am Dienstag, den 28. Juli

um 10½ Uhr vormittags

in der Aula Leopoldina öffentlich verteidigen wird

Robert Beckett Denison, B. Sc.

aus Shipley, England.

Mit 3 Figuren im Text.

Opponenten:

Herr Dr. phil. **George Rudorf, B. Sc. (Lond.).**

Herr Dr. phil. **Miles S. Sherill.**

Leipzig

Wilhelm Engelmann

1903.

Sonder-Abdruck aus:
Zeitschrift für physikalische Chemie. XLIV. Bd. 5. Heft.

Meinem lieben Vater

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1902 und im Wintersemester 1902—1903 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, dem Direktor desselben:

Herrn Geheimen Regierungsrat
Professor Dr. **A. Ladenburg**

für sein mir während meiner Breslauer Studienzeit bewiesenes Wohlwollen und Interesse meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Das Problem der direkten Messung von Ionengeschwindigkeiten und die sich daraus ergebenden Überführungszahlen hat grosses Interesse erregt, seitdem O. Lodge im Jahre 1886 die Resultate seiner Forschungen auf diesem Gebiete veröffentlicht hat[1]). Er bestimmte das Fortschreiten der durch einen elektrischen Strom bewegten Ionen an dem Fortschreiten der Farbenänderung, welche sie in einem zugesetzten Indikator hervorriefen, oder an dem Fortschreiten einer leichten Fällung, welche beim Zusammentreffen dieser Ionen mit einem Salze eintrat.

Um etwaige Störungen durch Herabfallen des gebildeten Niederschlages oder durch Vermischen der Lösungen infolge ihrer verschieden spezifischen Gewichte zu vermeiden, bediente er sich auf Anregung J. J. Thomsons eines Mediums aus Gallert, das in einem horizontalen Rohr enthalten war. Obwohl die Gelatine eine sehr grosse innere Reibung hat, verlangsamt sie die Ionengeschwindigkeiten nur sehr wenig. Der nächste, welcher dieses Problem in Angriff nahm, war Whetham, der Messungen an Salzen ausgeführt hat, welche sowohl in Gelatine wie auch in Wasser gelöst waren[2]). Er hat darauf hingewiesen, dass die von Lodge gemachte Annahme über das Potentialgefälle unrichtig sei. Wenn wir nämlich ein 40 cm langes, mit einem Elektrolyten gefülltes Rohr haben, an dessen Enden eine Potentialdifferenz von 40 Volt herrscht, so dürfen wir ein Potentialgefälle von einem Volt pro cm nur dann annehmen, wenn das Rohr durch seine ganze Länge hindurch denselben spezifischen Widerstand oder mit andern Worten dieselbe Leitfähigkeit besitzt. Unter Beobachtung dieser Bedingung, dass die Leitfähigkeit und deshalb auch die das Potentialgefälle im Rohre überall gleich sein muss, erhalten wir nach

[1]) Brit. Assoc. Reports 1886, 389.
[2]) Phil. Trans. 1893 A, 337; 1895 A, 507.

dieser Methode Überführungszahlen, welche mit den von Hittorf gefundenen vergleichbar sind.

Whetham benutzte ein vertikales Rohr und vermied Störungen durch Verschiedenheit des spezifischen Gewichts dadurch, dass er die spezifisch leichtere Flüssigkeit auf die andere schichtete. Whetham hat nicht direkt Überführungszahlen, sondern einzelne absolute Ionengeschwindigkeiten gemessen. Er hat aber nur das Fortschreiten einer Grenze verfolgt, und zwar eine solche zwischen zwei Flüssigkeiten, welche ein Ion gemeinsam hatten.

Die beiden andern Ionen unterschieden sich durch ihre Farbe, damit die Grenze zwischen ihnen leicht beobachtet werden konnte. Ausserdem mussten die beiden Flüssigkeiten so gewählt werden, dass sie ziemlich gleichen elektrischen Widerstand hatten, damit das Potentialgefälle in allen Teilen des Rohres dasselbe war. Dies alles schränkte die Auswahl der Salzpaare sehr ein.

Masson[1]) hat die Bedingungen genau erörtert, unter welchen richtige vergleichbare Werte für Ionengeschwindigkeiten durch direkte Messung erhalten werden. Zu seinen Versuchen benutzte er ein horizontales Rohr und nahm Gelatine als Medium. Die Form seines Apparates ist wesentlich dieselbe wie bei Lodge. Er hat aber genau eingesehen, unter welchen Bedingungen man richtige Resultate bekommt. Er hat zu gleicher Zeit das Fortschreiten zweier Grenzen beobachtet und daraus die Ionengeschwindigkeit und Überführungszahlen berechnet. Die beiden Nachteile dieser Methode, das Verwenden von Gelatine und von gefärbten Indikatoren, durch welches die Wahl von Elektrolyten so beschränkt wird, hat Steele[2]) in vortrefflicher Weise zu umgehen verstanden, indem er mit wässrigen Lösungen arbeitete und die Grenzen zwischen den Ionen mit Hilfe der Verschiedenheit der Brechungsvermögen der Lösungen an beiden Seiten der Grenze beobachtete. Die Verwendung gefärbter Indikatoren ist bei dieser Methode nicht erforderlich, und daher ermöglicht sie die Messung der verschiedensten Salze.

Abegg und Gaus[3]) haben kurz darauf auf eine Fehlerquelle in der Steeleschen Methode hingedeutet, welche nämlich in der Kataphorese oder elektrischen Endosmose besteht, und wodurch die gesamte in einem Rohre sich befindliche Lösung durch den elektrischen Strom in einer oder der andern Richtung bewegt wird. Sie haben die Über-

[1]) Phil. Trans. 1899 A, 331. — Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 501 (1899).
[2]) Phil. Trans. 198 A, 105 (1902). — Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 689 (1902).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 737 (1902).

führungszahl für $^1/_2$-norm. *KCl* unter Berücksichtigung der Kataphorese bestimmt und für *Cl* den Wert 0·508 erhalten, nachdem vorher Steele den Wert 0·490 und Masson 0·495 in vorzüglicher Konstanz gefunden hatte. Diese Korrektion ist an und für sich allerdings nicht sehr gross, macht aber das *Cl*-Ion zu dem schneller wandernden im Vergleich zu dem *K*-Ion, wie es Kohlrausch gefunden hatte, während die Steeleschen und Massonschen Zahlen das Gegenteil erweisen.

Die mathematische Theorie der Existenz einer stabilen Grenze zwischen Ionen war inzwischen von Kohlrausch[1]) und Weber[2]) ausgearbeitet worden. Im grossen und ganzen sind sie zu denselben Schlüssen gekommen wie Masson.

Zwei Faktoren müssen aber noch von der Theorie in Betracht gezogen werden, nämlich:

1. Der Einfluss der angewendeten Spannung auf die Stabilität der Grenzen.

2. Der Einfluss der Anwesenheit komplexer Ionen in der Nähe der Grenzen.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, die Art und Weise der Kataphorese und ihre Wirkung auf die Überführungszahl verschiedener Salze in wässriger und in gelatinierter Lösung zu untersuchen, und, wenn möglich, den Unterschied zwischen den Steeleschen Zahlen in Wasser und den Massonschen in Gelatine aufzuklären.

Der benutzte Apparat bestand wesentlich aus einem vierschenkeligen Rohr in Gestalt eines doppelten *T* (siehe Fig. 1), welches die zu untersuchende Flüssigkeit enthielt, und zwei Elektrodenkammern, worin sich das die Indikatorionen enthaltende Gelee befand.

Da die Gewinnung brauchbarer Grenzen manchmal mit nicht geringen Schwierigkeiten verbunden ist, gebe ich im folgenden eine genaue Beschreibung des Apparates und der Versuchsbedingungen, um die Wiederholung der geschilderten Versuche zu erleichtern.

Der mittlere Teil *A* des Apparates der den zu untersuchenden Elektrolyten enthält, besteht aus vier etwa 7 cm langen Glasröhren, die an ein etwa 5 cm langes Rohr von ungefähr 1 cm Weite angeschmolzen sind. Dieses kurze Stück ist deshalb breiter als die andern, damit, falls der Strom durch diesen Teil hindurchgeht, der Hauptpotentialabfall in den Schenkeln stattfindet und nicht in diesem kurzen Teil, wo nichts gemessen wird.

---

[1]) Wied. Ann. **62**, 209 (1899).

[2]) Sitzungsberichte der königl. Akad. d. Wiss. Berlin 1897, 936.

Die Röhren 1, 2, 3, 4 sind im allgemeinen von verschiedenem Durchmesser, aber zwei davon haben annähernd denselben Querschnitt. Es ist sorgfältig darauf zu achten, dass diese Röhren überall gleichen Querschnitt besitzen. Jedes Rohr wird zunächst gegen eine der Korrektionsröhren *GG* kalibriert. Die umgekehrten Verhältnisse zwischen den verschiedenen Rohrdurchmessern sind in Tabelle 1 angegeben.

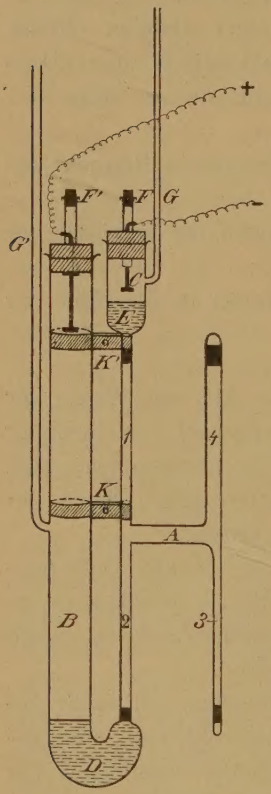

Fig 1.

Die benutzten Elektrodenkammern hatten verschiedene Gestalt, je nachdem der Mittelelektrolyt spezifisch leichter oder schwerer als der Indikator war. War er leichter, so wurde die Form *C* benutzt, im andern Falle die Form *B*. *A*, *B*, und *C* wurden mittels Klammern *KK'* zusammengehalten. Zur Ausführung eines Versuchs wird präparierte Gelatine geschmolzen und in die Röhren *C* und *B* hineingegossen, welche dann so lange in kaltes Wasser eingesenkt werden, bis die Gelees erstarrt sind.

Die Elektrodenflüssigkeiten sind Lösungen von Kupfersalzen, und zwar an der Anode $CuSO_4$ und an der Kathode $CuAc_2$.

Die Elektroden bestehen aus starkem Kupferdraht, damit keine Gasentwicklung stattfindet. Die Elektrodengefässe werden folgenderweise verschlossen. Durch einen gewöhnlichen Gummistopfen geht ein Glasrohr von ca. 4 mm Weite, in dessen Wand ein sehr kleines Stück Platindraht eingeschmolzen ist. An beiden Enden dieses Platindrahtes ist Kupferdraht geschweisst. Damit das Platin mit der Lösung nicht in Berührung gerät, was zu Gasentwicklung Anlass geben könnte, wurde die Schweissungsstelle gleich an die Oberfläche des Rohres gelegt. Das eine Ende des Kupferdrahts wird in eine Spirale zusammengewickelt und dient als eigentliche Elektrode, während das andere Ende als Verbindungsdraht fungiert. Durch diese Anordnung vermeidet man Gasentwicklung an den Elektroden. Über das Ende des Glasrohres wird ein Stück Gummischlauch mit Quetschhahn versehen, gezogen, damit man leicht das Niveau der Flüssigkeit in den Korrektionsröhren regulieren kann.

Der mittlere Teil *A* des Apparates wurde dann mit der zu unter-

suchenden Lösung gefüllt. Falls beide Indikatoren leichter waren als der Mittelelektrolyt, wurden zwei Gelee enthaltende Elektrodengefässe von der Form *C* mittels kleiner Stücke Gummischlauch mit *A* verbunden. Wenn, was häufig vorkommt, der Kationenindikator schwerer als der Mittelelektrolyt ist, so wird das verbindende Stück Gummischlauch an *D* befestigt und mit Elektrolyt gefüllt, damit beim Verbinden mit *A* der Kontakt nicht durch Luftblasen unterbrochen wird. Darauf werden *A* und *D* verbunden und mit Elektrolyten gefüllt. Das Anodengefäss wird dann ebenso durch Gummischlauch befestigt; *A*, *B* und *C* durch die Klemmen gehalten und das Ganze in ein grosses mit parallelen Glaswänden versehenes Wasserbad bis auf die Elektroden eingesenkt. Nun wurde der Stromkreis, der folgendermassen geschaltet war, geschlossen. All diese Vorbereitungen müssen schnell ausgeführt werden, damit keine Diffusion an der Grenze zwischen Gelee und Elektrolyten stattfinden kann.

In Fig. 2 stellt *B* die Stromquelle dar. Nach Bedarf konnte sie auf 65, 110, 170, 220 oder 285 Volt geschaltet werden. Für Messungen mit sehr gut leitenden Flüssigkeiten wurden im allgemeinen nur 110 Volt angewendet. Aber bei manchen Salzen, wo eine sehr grosse Spannung für die Stabilität der Grenze nötig ist, mussten 175 angewendet werden.

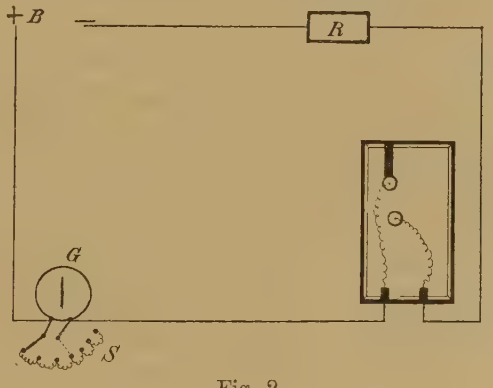

Fig. 2.

R ist ein Flüssigkeitsregulierwiderstand nach Nernst, welcher für diesen Zweck sehr bequem ist. *G* ist ein empfindliches Galvanometer von 108 Ohm innerem Widerstand, das zum Messen der Stromstärke dient. Da es im allgemeinen viel zu empfindlich war, wurde es in Verbindung mit den geeichten Nebenschlüssen *s* gebraucht. Die Zeit vom Schliessen des Stromkreises bis zum Erscheinen der Grenzen beträgt im allgemeinen etwa eine Viertelstunde. Wenn nach einer halben Stunde sich keine Grenze zeigt, so ist etwas nicht in Ordnung, und der Apparat muss auseinander genommen und der Versuch wiederholt werden.

Die Ionengrenze ist ohne optische Hilfsmittel nur schwierig zu finden. Die Erkennung wird ausserordentlich erleichtert, wenn man Licht von streifender Inzidenz benutzt, also z. B. gegen die Ruten eines

Fensters, oder gegen die Begrenzungslinie eines schwarz-weissen Feldes visiert. Da sich die Ionengrenze allmählich verschiebt und durch das Fernrohr eines Kathetometers beobachtet wird, so muss diese schwarz-weisse Begrenzungslinie auch beweglich sein. Befinden sich dann Auge, Ionengrenze und Begrenzungslinie des schwarz-weissen Feldes in annähernd gleicher Höhe, so tritt die Ionengrenze sehr scharf und deutlich hervor und kann bis auf 0·2 mm bestimmt werden. Die hierfür konstruierte Vorrichtung von Abegg[1]) wurde benutzt und hat sich gut bewährt.

Die gewöhnlichen Indikatorengelees waren 10—12%ige. Aber in manchen Fällen, z. B. bei $MgCl_2$, $LiCl$, $SrCl_2$ und im allgemeinen bei den Chloriden der Nichtalkalimetalle in grössern Konzentrationen als $^1/_2$-norm., musste man 20%ige Gelees benutzen. Die angewendete Gelatine war die reinste, die ich bekommen konnte, und wurde durch ein- bis dreitägige Diffusion in reinem Wasser von den löslichen Verunreinigungen (meistenteils Sulfaten) befreit. Die Gelees wurden folgenderweise gewonnen. Ich stellte mir zunächst ein grosses Quantum reiner Gelatine mit bekanntem H_2O-Gehalt her. Darauf wurde die Salzlösung durch Auflösung einer gewogenen Menge Salz in einem bestimmten Quantum Wasser hergestellt und mit einem abgemessenen Quantum der geschmolzenen reinen Gelatine gemischt. Das Ganze wurde nun einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt und dann durch Verdünnung mit destilliertem Wasser auf das nötige Volumen gebracht. In allen Fällen stellt ν die Anzahl Grammäquivalente pro Liter dar. Die Salze waren reine Kahlbaumsche Präparate, und es wurde nicht für nötig gehalten, sie umzukristallisieren.

Die weitesten der angewendeten Röhren H_1, E_1, D_1 hatten ein Lumen von etwa 6 mm Durchmesser, und die engsten D_2, H_2, E_2 von etwa 3 mm. Die Korrektionsröhren waren natürlich viel enger, damit man nicht zu grosse Ansprüche an die Genauigkeit des Kathetometers zu stellen brauchte.

Die Reduktionsfaktoren zur Umrechnung der Korrektionsröhren auf die Dimensionen der Hauptröhren wurden in der bei Abegg und Gaus angegebenen Weise ermittelt, ebenso die Weitenverhältnisse der Hauptrohre unter sich, die in der folgenden Tabelle aufgeführt sind. In den spätern Tabellen, die die experimentellen Resultate enthalten, werden die benutzten Hauptrohre, in denen die betreffenden Grenzen wanderten, stets angegeben, und daher kann man leicht ersehen, welches die Versuchsbedingungen waren.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 1011 (1901).

Tabelle 1.

$A_1 : A_2 : A_3 : A_4 = 1{\cdot}287 : 1{\cdot}27 : 1{\cdot}564 : 1$
$B_1 : B_2 : B_3 : B_4 = 1{\cdot}088 : 1{\cdot}05 : 1{\cdot}434 : 1$
$C_1 : C_2 : C_3 : C_4 = 1{\cdot}41 : 1{\cdot}368 : 1{\cdot}604 : 1$
$D_1 : D_2 : D_3 : D_4 = 1{\cdot}735 : 3{\cdot}33 : 3{\cdot}40 : 1$
$E_1 : E_2 : E_3 : E_4 = 1{\cdot}505 : 3{\cdot}33 : 3{\cdot}25 : 1$
$H_1 : H_2 : H_3 : H_4 = 1{\cdot}515 : 3{\cdot}40 : 3{\cdot}33 : 1.$

Obgleich die Theorie des Fortschreitens einer Grenze zwischen Ionen schon von den obengenannten Forschern erörtert worden ist, ist es vielleicht angebracht, wenn ich hier eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Punkte gebe, weil dadurch das Verständnis der vorliegenden Arbeit erleichtert wird.

Es muss zunächst betont werden, dass die Indikatorionen, d. h. die Anionen des im Kathodengelee enthaltenen Salzes, resp. die Kationen des im Anodengelee enthaltenen Salzes nur als Indikatorionen fungieren, und es wird gar kein Versuch gemacht, die Geschwindigkeit dieser Ionen zu messen oder zu vergleichen. Dies ist aber gerade das, was Lodge versuchte. Ein solcher Versuch ist jedoch zwecklos, da die Potentialgefälle, unter welchen diese Ionen wandern, verschieden und nicht ohne weiteres bekannt sind, für den Mittelelektrolyten ist das Potentialgefälle zwar auch unbekannt, jedoch von der einen bis zur andern Grenze gleich. Ein brauchbarer Indikator muss gewisse Bedingungen erfüllen, unter denen wohl die wichtigste die ist, dass das Indikatorion langsamer wandert, als das Ion, dessen Fortschreiten angezeigt wird: natürlich für dasselbe Potentialgefälle. Kurz, es muss eine kleinere Beweglichkeit oder spezifische Geschwindigkeit besitzen (siehe Steele und Masson loc. cit.).

Betrachten wir die Umgebung einer elektrolytisch wandernden Grenze, z. B. der Kationengrenze:

Es sei:

U' = die beobachtete Geschwindigkeit des Indikatorkations,
V' = „ „ „ des Anions in der Indikatorlösung,
U = „ „ „ „ Kations des Mittelelektrolyten,
V = „ „ „ „ gemeinsamen Anions im Mittelelektrolyten,
n' = „ Ionenkonzentration im Indikator,
n = „ „ „ Mittelelektrolyten.

Dann gilt für gleichen Strom durch alle Teile des Apparates die Gleichung:

$$n(U+V) = n'(U'+V').$$

Aber weil die Grenzgeschwindigkeit auch die Geschwindigkeit beider an jeder Seite liegenden Ionen darstellt, haben wir:

$$U = U',$$

trotzdem es sich um zwei verschiedene Kationen handelt, deren verschiedene Beweglichkeit aber durch das gleichfalls verschiedene Spannungsgefälle in gleiche Geschwindigkeit umgesetzt wird, während das auf beiden Seiten der Grenze gleiche Anion wegen des verschiedenen Spannungsgefälles die verschiedenen Geschwindigkeiten V, resp. V' erhält.

Nun ist:

$$\frac{n'}{n} = \frac{U+V}{U'+V'}$$

$$= \frac{U+V}{U} \cdot \frac{U'}{U'+V'}$$

$$= \frac{1-p'}{1-p},$$

wo p und p' die Anionenüberführungszahlen und daher $(1-p)$ und $(1-p')$ die Kationenüberführungszahlen sind.

Es ist also:

$$\frac{\text{Ionenkonzentration im Indikator}}{\text{Ionenkonzentration im Elektrolyt}} =$$

$$= \frac{\text{Überführungszahl des ungleichen Ions im Indikator}}{\text{Überführungszahl des ungleichen Ions im Elektrolyten}}.$$

Wenn wir zum Beispiel eine $NaCl$-Lösung messen mit Li als Indikator für Na, dann haben wir auf der einen Seite der Grenze $LiCl$ und auf der andern Seite $NaCl$, und ferner ist:

$$\frac{\text{Konzentration der } Li\text{-Ionen}}{\text{Konzentration der } Na\text{-Ionen}} = \frac{\text{Überführungszahl für } Li \text{ in } LiCl}{\text{Überführungszahl für } Na \text{ in } NaCl}.$$

Das Kation des Indikators muss a priori langsamer wandern für dasselbe Potentialgefälle als das Ion, dem es folgt, und daher muss die Kationenüberführungszahl des Indikators kleiner sein als die des Mittelelektrolyten. Infolge obiger Beziehung muss dann die Konzentration des Indikatorions in der der Grenze benachbarten Zone stets kleiner sein als die des vorangehenden Ions. Daher muss die Leitfähigkeit hinter der Grenze kleiner, und das Potentialgefälle grösser sein als im Mittelelektrolyten. Obwohl nun die spezifische Geschwindigkeit des Indikators kleiner ist als die des vorangehenden Ions, so wird sie unter den Versuchsbedingungen doch durch das grössere Potentialgefälle vergrössert, und zwar um gerade so viel, dass sich beide Ionen mit derselben

Geschwindigkeit bewegen, d. h., dass sich eine Ionengrenze bildet. Analog geht es an der Anionengrenze.

Denken wir uns, wir haben $NaCl$ als Mittelelektrolyten und $NaAc$ als Anionenindikator. Durch das grössere Potentialgefälle in AB werden die Ac'-Ionen mit einer solchen Geschwindigkeit getrieben, dass sie ebenso schnell wandern wie die Cl'-Ionen unter dem Einfluss des in BC herrschenden Potentialgefälles. Wenn etwa ein Ac'-Ion durch seine Trägheit die $\frac{Ac}{Cl}$-Grenze überschreiten sollte, so würde seine Geschwindigkeit verlangsamt werden, da das Potentialgefälle in BC kleiner ist als in AB. Ebenso müsste ein Cl'-Ion, wenn es im Bereich der Ac'-Ionen verweilen wollte, sofort durch das grössere Potentialgefälle über die Grenze zurückgeschleudert werden. In dieser Weise reguliert sich die Grenze von selbst. Obwohl in sehr verdünnter Lösung eine Grenze ohne Zweifel existieren wird, ist eine solche nur dann zu erkennen, wenn ein gewisser Unterschied im Brechungsvermögen auf beiden Seiten der Grenze vorhanden ist. Mit steigender Verdünnung wird natürlich dieser Unterschied allmählich kleiner, und in einer $^1/_{10}$-norm. Lösung haben wir ungefähr die äusserste Verdünnung erreicht, bei welcher diese Methode bei der einfachen Ablesungsvorrichtung für die Grenzenwanderung angewendet werden kann. Es liessen sich aber noch andere Vorrichtungen konstruieren, durch welche die Methode auf grössere Verdünnungen ausgedehnt werden könnte.

Auf den ersten Blick erscheint es nicht sofort einleuchtend, dass wir die Geschwindigkeiten der Ionen des Mittelelektrolyten direkt miteinander vergleichen können, denn das Potentialgefälle in den beiden Indikatorenflüssigkeiten ist wegen ihres innern Widerstandes voneinander verschieden. Es ist jedoch zu beachten, dass das Potentialgefälle in AB nur auf die Ac'-Ionen wirkt und nicht auf die Cl'-Ionen, während in CD nur die Li'-Ionen, aber nicht die Na'-Ionen von dem im Indikator herrschenden Potentialgefälle abhängig sind. Die Na'- und Cl'-Ionen unterliegen allein dem Potentialgefälle in BC, welches während des Versuchs im ganzen Volum BC konstant bleibt. Da also die Geschwindigkeiten des Anions und des Kations des Mittelelektrolyten durch das gleiche Potentialgefälle hervorgebracht werden, so sind sie miteinander streng vergleichbar.

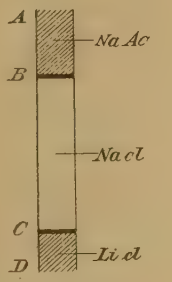

Fig. 3.

Da nun die Überführungszahlen aus Ablesungen der Veränderungen

der Lage zweier wandernden Grenzen in ein und demselben Apparat berechnet werden, so werden sie nur richtig sein, wenn die ganze Flüssigkeitssäule keine Verschiebung in Bezug auf das Rohr erleidet. Es ist aber häufig beobachtet worden, dass, wenn man einen elektrischen Strom durch eine Lösung hindurchschickt, diese in der einen oder der andern Richtung bewegt wird, gewöhnlich von der Anode zur Kathode. Wird die ganze Flüssigkeit nach der Kathode getrieben, so wird durch diese Bewegung die Wanderungsgeschwindigkeit der Grenze zwischen den Anionen scheinbar verlangsamt und die der Kationengrenze dagegen beschleunigt. Wenn man nun ohne weiteres die Überführungszahl aus den Ablesungen berechnet, bekommt man einen zu kleinen Wert für die Anionenüberführungszahl. Ferner macht eine sehr kleine Kataphorese relativ viel aus, da sie an beiden Grenzen wirkt, und zwar in entgegengesetztem Sinne. Die Kataphorese wurde mittels zweier an die Seite der Elektrodengefässe angeschmolzenen Röhren gemessen. Wäre nun die Kataphorese eine einfache Verschiebung der Flüssigkeit durch die Gelatine, die als Membrane fungiert, wie man es sich vorzustellen pflegt, dann dürfte man auch erwarten, dass die Kataphorese an der einen Elektrode ebensoviel Flüssigkeit heraustreibt, wie an der andern hineintritt. Dieses ist aber keineswegs gefunden worden. Qualitativ waren zwar die Resultate meist dementsprechend, aber nicht quantitativ, d. h. für einen gegebenen Elektrolyten war die Richtung der Kataphorese stets dieselbe an beiden Elektrolyten (ausser *LiCl*), aber die Menge der hineingetriebenen Flüssigkeit war häufig anders als die der heraustretenden und auch nur selten für zwei aufeinander folgende Versuche dieselbe. Dies letztere lässt sich aber leicht erklären, wenn man in Betracht zieht, dass für die Kataphorese die Natur und vielleicht auch die Konzentration der in den Gelees enthaltenen Ionen massgebend ist, und dass diese Grössen während der Versuche durch das Einwandern der Ionen des Mittelelektrolyten fortwährend geändert werden, die Gelees also in verschiedenen Versuchen, zwischen denen sie nicht erneuert wurden, sich in verschiedenen Zuständen befanden.

Die gefundenen Differenzen in den kataphoretisch aus- und eintretenden Flüssigkeitsvolumen an den beiden Elektroden werden wahrscheinlich durch Änderungen des Quellungszustandes der Gelees hervorgerufen.

Bei den *Na*- und *K*-Salzen war die Richtung der Kataphorese stets die des positiven Stromes, während bei den Salzen der Nichtalkalimetalle das Gegenteil gefunden wurde. Bei *LiCl* war die Kataphorese sehr merkwürdig, indem sie bald in der einen Richtung, bald in der andern

vor sich ging. Die allgemeine Tendenz war aber im Sinne des negativen Stromes, also wie bei $MgCl_2$ und den Salzen der Schwermetalle. Die korrigierte Überführungszahl hatte jedoch angenähert denselben Wert, ob die Kataphorese im positiven oder im negativen Sinne gefunden wurde.

Wie Lodge in seiner Abhandlung (loc. cit.) erwähnte, muss die Kataphorese auch stattfinden, wenn Gelatine als elektrolytisches Medium verwendet wird. Es ist interessant zu beobachten, wie in diesem Falle das Gelee an den Elektroden konvex oder konkav wird, je nach der Richtung der Kataphorese. Ferner lassen sich durch die Kataphorese einige interessante Beobachtungen von Lodge und Masson erklären. Masson gibt in seiner Abhandlung an, dass die beiden Grenzen bei Versuchen mit KCl in Gelatine konvex gegen die Kathode gewesen wären. Das muss ja so sein, da die Kataphorese in diesem Falle in der Richtung des positiven Stromes ging, und die Grenzen werden dabei konvex gegen die Kathode, wegen der Nachgiebigkeit des Gelees gegen Druck.

Es scheint mir auch sehr wahrscheinlich, dass die Bildung von Rissen und Spalten in der Gelatine, wie es Masson beschreibt, der Kataphorese zuzuschreiben ist. Diese merkwürdige Tatsache, die von Masson und Lodge beobachtet wurde, ist auch häufig bei mir aufgetreten. Wenn man nämlich Experimente in gelatinierter Lösung ausführt, so kommt es öfters vor, dass kleine Risse in der Gelatine erscheinen, die zuerst wie Luftbläschen aussehen. Diese wachsen aber rapid an, und bald hat man einen grossen Sprung. Bei mir ist dieses nur am Anodenende des Rohres passiert, und stets hinter der Kationengrenze, d. h. der Grenze, die von der Anode hinweg wandert. Einen Sprung in der Gelatine des Mittelelektrolyten habe ich nie beobachtet. Aber trotz dieser Risse ist der Versuch brauchbar, weil das Potentialgefälle an den Grenzen des Mittelelektrolyten gleich bleibt. Durch diese Deformation der Gelatine ändert sich der Widerstand und daher auch die Verteilung des Potentialgefälles ganz enorm. Das Potentialgefälle im Mittelelektrolyten jedoch bleibt gleichmässig, wenn auch kleiner als zuvor. Die Folge ist natürlich die, dass, obwohl die absoluten Geschwindigkeiten der Grenzen geändert werden, das Verhältnis der Geschwindigkeiten konstant bleibt. Nur bei einigen Salzen sind solche Sprünge zu beobachten. Wie gesagt, kommen sie nie an der Kathode, also zwischen Ac' und Cl' vor. Besonders häufig tritt die Erscheinung bei Kupfersalzen auf, und zwar wenn $CuSO_4$ oder $CuCl_2$ als Indikator für eine 2-norm. Lösung eines andern Elektrolyten gebraucht wird. Es

scheint, als ob dieses Spalten der Gelatine durch zwei entgegengesetzt wirkende Kräfte verursacht wird. Es kann sein, dass die Kataphorese die Resultante zweier solcher Einflüsse ist, und dass sie im positiven oder negativen Sinne vor sich geht, je nachdem der eine oder der andere Einfluss am stärksten wirkt. In den meisten Fällen ist der eine Faktor stark überwiegend, und die Kataphorese ist deshalb ganz bestimmt nach der einen oder der andern Seite gerichtet. Bei Lithiumchlorid geht sie aber manchmal in der einen, manchmal in der andern Richtung vor sich, und die beiden Einflüsse müssen deshalb hier ziemlich gleich sein. Dieses würde auch die merkwürdig kleine Kataphorese bei *LiCl* erklären. Im Anschluss daran möchte ich auch erwähnen, dass bei $MgSO_4$ mit *Cd* als Indikator, die Kataphorese in wässriger Lösung im negativen Sinne, aber in gelatinierter Lösung im positiven Sinne verläuft. Es ist auch interessant zu bemerken, wie ganz verschieden die Kataphorese bei verschiedenen Salzen ist, sehr gross bei K_2CrO_4, und sehr klein bei *LiCl*. Dies ist aus Tabelle 2 zu ersehen.

Tabelle 2.

Wässrige Lösung.

Salz und Konzentration	Die in gleichen Zeiten zurückgelegten Wege in 10^{-1} mm		Kataphorese in 10^{-1} mm an der		$\frac{v}{u}$	$\frac{v}{u}$	Stromstärke	Indikatoren	
	Anionengrenze	Kationengrenze	Kathode	Anode	unkorrigiert	korrigiert	Ampère	Kation	Anio
$^1/_2$-n. *NaCl*	P_1 297	P_2 194	+ 14	— 3	1·53	1·63	0·009	*LiCl*	*Na*
„	425	280	+ 21	— 5	1·52	1·62	„	„	„
„	397	257	0	— 12	1·54	1·62	„	„	„
„	458	322	+ 25	— 21	1·42	1·61			
„	339	230	+ 17	— 10	1·47	1·62			
$^1/_2$-n. *NaBr*	238	165	+ 12	— 10	1·44	1·61	0·014	„	„
„	405	279	+ 18	— 17	1·45	1·61	„	„	„
„	490	339	+ 38	— 16	1·45	1·63	„	„	„
„	361	253	+ 20	— 13	1·43	1·59	„	„	„
„	373	246	+ 14	— 13	1·52	1·66	0·016	„	„
„	506	325	0	— 14	1·56	1·63	„	„	„
$^1/_2$-n. *KCl*	379	386	+ 11	— 8	0·982	1·03	0·018	„	„
„	446	456	+ 19	— 14	0·979	1·05	0·017	„	„
$^1/_2$-n. *KBr*	464	496	+ 20	— 20	0·935	1·01	0·016	„	„
„	474	502	+ 20	— 12	0·944	1·01	0·017	„	„
„	382	401	+ 18	— 13	0·952	1·03	„	„	„
$^1/_2$-n. K_2CrO_4	259	316	+ 11	— 29	0·820	0·942	0·020	„	„
„	317	389	+ 14	— 29	0·815	0·920	0·019	„	„
„	354	441	+ 18	— 48	0·803	0·947	0·014	„	„
„	412	522	+ 25	— 56	0·790	0·938	0·014	„	„

In Tabelle 2 und 3 stellen die Buchstaben in der zweiten, dritten und vierten Kolumne, A_1, A_3 u. s. w., den benutzten Apparat dar. In der ersten Rubrik stehen die Salze und Konzentrationen, und in der

zweiten die direkt abgelesenen Zahlen für das Fortschreiten der Anionengrenze. Da aber im allgemeinen das die Anionengrenze enthaltende Rohr von anderm Querschnitt war als dasjenige, worin sich die Kationengrenze bewegte, so musste man diese Ablesungen mit dem umgekehrten Verhältnis der Rohrweiten multiplizieren. Die umgekehrten Verhältnisse der benutzten Rohrweiten befinden sich in Tabelle 1. Die dadurch erhaltenen Zahlen stellen den Weg dar, welchen die Anionengrenze in einem Rohr von demselben Querschnitt wie das die Kationengrenze enthaltende, zurückgelegt haben würde, und sind in der dritten Kolumne angegeben. Sie sind natürlich direkt vergleichbar mit den in der vierten Kolumne angegebenen, welche die abgelesenen Werte der Lageveränderung der Kationengrenze enthält. Wo Apparat P benutzt wurde, also für die in Tabelle 2 sich befindenden Zahlen, ist Kolumne 3 nicht nötig, da P_1 und P_2 denselben Querschnitt hatten.

Tabelle 3.

Wässrige Lösung.

Salz und Konzentration	Die in gleichen Zeiten zurückgelegten Wege in 10^{-1} mm: Anionengrenze (gemessen)	Anionengrenze (korrigiert)	Kationengrenze	Kataphorese in 10^{-1} mm an der Kathode	Kataphorese in 10^{-1} mm an der Anode	$\frac{v}{u}$ unkorrigiert	$\frac{v}{u}$ korrigiert	Stromstärke Ampère	Indikatoren: Kation	Indikatoren: Anion
-n. $CaCl_2$	P_1 432	—	P_2 206	— 11	+ 7	2·10	1·98	0·017	$CdSO_4$	$NaAc$
„	P_1 437	—	P_2 203	— 10	+ 10	2·15	2·00	0·011	„	„
„	P_1 433	—	P_2 204	— 10	+ 9	2·12	1·98	0·017	„	„
-n. $MgCl_2$	C_2 365	C_3 428	C_3 190	— 6	+ 4	2·25	2·17	0·016	„	„
„	C_2 469	C_3 550	C_3 242	— 9	+ 12	2·27	2·13	0·016	„	„
„	B_4 223	B_3 320	B_3 131	— 6	+ 12	2·44	2·19	0·024	„	„
rm. $MgCl_2$	B_4 339	B_3 486	B_3 191	— 8	+ 15	2·54	2·32	0·022	„	„
„	B_4 361	B_3 518	B_3 208	— 10	+ 13	2·49	2·30	0·024	„	„
„	B_4 579	B_3 830	B_3 339	— 17	+ 16	2·45	2·29	0·020	„	„
„	B_4 384	B_3 551	B_3 222	— 8	+ 15	2·48	2·29	0·022	„	„
-n. $MgSO_4$	C_4 240	C_3 385	C_3 174	— 3	+ 6	2·21	2·12	0·026	„	„
„	A_4 343	A_3 537	A_3 243	— 4	+ 9	2·21	2·11	0·020	„	„
„	A_4 495	A_3 775	A_3 350	— 7	+ 10	2·21	2·13	0·018	„	„
rm. $MgSO_4$	A_4 276	A_3 432	A_3 172	— 11	+ 13	2·51	2·28	0·028	„	„
„	A_4 160	A_3 250	A_3 102	— 3	+ 6	2·45	2·29	0·030	„	„
„	A_4 198	A_3 310	A_3 121	— 8	+ 11	2·56	2·29	0·028	„	„
n. $MgSO_4$	A_4 151	A_3 236	A_3 78	— 12	+ 11	3·03	2·52	0·036	„	„
„	A_4 89	A_3 139	A_3 44	— 6	+ 9	3·16	2·51	0·036	„	„
-n. $LiCl$	B_4 554	B_3 795	B_3 311	+ 3	— 1	2·56	2·57	0·016	„	„
„	B_4 534	B_3 765	B_3 285	+ 8	+ 15	2·68	2·57	0·016	„	„
„	C_4 384	B_3 616	B_3 239	+ 6	+ 8	2·58	2·52	0·020	„	„
rm. $LiCl$	B_4 317	B_3 455	B_3 163	— 3	+ 6	2·79	2·67	0·024	„	„
„	A_4 580	A_3 908	A_3 323	— 11	— 3	2·81	2·80	0·026	„	„
„	A_4 532	A_3 827	A_3 300	— 5	+ 4	2·75	2·70	0·024	„	„
„	A_4 492	A_3 772	A_3 260	+ 12	+ 19	2·96	2·80	0·020	$CdCl_2$	„
-n. $SrCl_2$	D_4 237	D_2 790	D_2 438	— 11	+ 9	1·80	1·74	0·039	von oben	„
rm. $SrCl_2$	D_4 249	D_2 830	D_2 426	— 25	+ 23	1·94	1·79	0·039	$MgCl_2$	„
„	D_4 194	D_2 646	D_2 340	— 24	+ 10	1·90	1·78	0·070	„	„

Es wäre vielleicht wünschenswert, bevor die Resultate diskutiert werden, die Ausrechnung der Ergebnisse eines einzelnen Versuches vollständig durchzuführen. Als Beispiel wollen wir den ersten $^1/_2$-norm. $MgCl_2$ nehmen. Der benutzte Apparat war C_3^2, d. h. Schenkel 2 und 3 des Apparates *C*.

Schenkel 2 ist breiter als Schenkel 3 und enthält daher die Anionengrenze, die ein geringeres Potentialgefälle nötig hat, als die $\frac{Cd}{Mg}$-Kationengrenze. Die in gleichen Zeiten zurückgelegten Wege sind für die $\frac{Ac}{Cl}$-Grenze 3·65 cm und für die $\frac{Cd}{Mg}$-Grenze 1·90 cm. Aus den oben angeführten Gründen müssen wir die Zahl 3·65 mit dem Verhältnis $\frac{C_2}{C_3}$ multiplizieren, um den in derselben Zeit unter demselben Potentialgefälle zurückgelegten Weg der Anionengrenze zu bekommen. Aus Tabelle 1 ergibt sich dieses Verhältnis zu $\frac{1{\cdot}604}{1{\cdot}368}$, und nun erhalten wir für die beiden Grenzen die vergleichbaren Zahlen 4·28 und 1·90, die aber jetzt noch in Bezug auf die Kataphorese korrigiert werden müssen. Die benutzten Korrektionsröhren waren an der Anode (k) und an der Kathode (c). In k war die Flüssigkeit während des Versuches um 2·4 gestiegen und in c um 3·6 mm gesunken. Diese Zahlen müssen selbstverständlich mit dem Verhältnis:

$$\frac{\text{Weite der die Grenze enthaltenden Röhre}}{\text{Weite der Korrektionsröhre}}$$

dividiert werden.

Es war $\frac{C_3}{k} = 5{\cdot}83$ und $\frac{C_3}{c} = 5{\cdot}95$. Wir müssen C_3 in beiden Fällen nehmen, weil wir die abgelesenen Zahlen schon mit $\frac{C_2}{C_3}$ multipliziert haben. Es ist dann:

$$\frac{0{\cdot}24}{5{\cdot}83}\,\text{cm} = 4.10^{-1}\,\text{mm}; \qquad \frac{0{\cdot}36}{5{\cdot}95}\,\text{cm} = 6.10^{-1}\,\text{mm};$$

Zahlen, die sich unter der Rubrik Kataphoresekorrektionen finden (Tabelle 3). Da die Kataphorese gegen den Strom, d. h. gegen die Wanderung der Kationengrenze war, muss die Korrektion 4 für die Kationengrenze addiert, und 6 für die Anionengrenze subtrahiert werden. Schliesslich erhalten wir dann für die in gleicher Zeit zurückgelegten Wege der Anionen- und Kationengrenze 422 und 194, woraus sich ergibt:

$$\frac{v}{u} = 2{\cdot}17; \qquad \frac{v}{u+v} = 0{\cdot}685.$$

Die entsprechenden, für die Kataphorese nicht korrigierten Zahlen ergeben sich direkt aus den Zahlen 428 und 190.

Bei denjenigen Salzen, die wir als die einfachsten zu bezeichnen pflegen, z. B. *NaCl*, *KBr* u. s. w., stimmen die gefundenen Überführungszahlen sehr gut mit den von Hittorf angegebenen überein, viel besser als die Steeleschen oder Massonschen Zahlen es tun. Man kann sogar die Abweichungen als innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler betrachten.

In Tabelle 4 sind unter *S*, *M* und *H* resp. die von Steele, Masson und nach dem Hittorfschen Verfahren gefundenen Zahlen angegeben.

Die einzige Ausnahme unter den Alkalimetallen ist *LiCl*, das sich ganz anders verhält wie *KCl* und *NaCl*. Während die Überführungszahlen für *NaCl* und *KCl* so gut wie unabhängig von der Konzentration sind, findet jeder Beobachter bei *LiCl* eine starke Änderung mit der Konzentration, und zwar in dem Sinne, dass die Anionenüberführungszahl mit der Konzentration zunimmt. Auch ist die Kataphorese, wie schon erwähnt, in entgegengesetzter Richtung wie bei *NaCl* und *KCl*. Dieses ersieht man aus den Tabellen, wo die unkorrigierten Zahlen für *LiCl* grösser für das Anion sind als die korrigierten. Einmal kommt es allerdings vor, dass das Gegenteil zutrifft; aber in diesen Fällen beträgt die Differenz nur ein oder zwei Einheiten in der dritten Dezimalstelle. Nicht nur in Bezug auf seine Überführungszahl zeigt *Li* mehr den Charakter eines Erdalkalimetalls als eines Alkalimetalls. Es braucht nur an die relative Unlöslichkeit des Karbonats und Phosphats erinnert zu werden. Die Unabhängigkeit der Überführungszahl von der Konzentration muss als eins der sichersten Kriterien für die einfachen Salze der wahren Alkalimetalle gelten, das sie von allen andern Metallen absondert und auszeichnet. Ein Versuch über die Änderung der Überführungszahl von *LiCl* mit steigender Verdünnung bis auf etwa $^1/_{400}$-norm. würde sicherlich interessante Resultate liefern. Die Anionenüberführungszahl würde ganz gewiss mit der Verdünnung stark abnehmen. Bei *KCl* aber bleibt diese Grösse konstant bis auf $^1/_{450}$-norm., die verdünnteste Lösung, die bis jetzt gemessen worden ist.

Wenn man die Steeleschen Zahlen mit den Hittorfschen vergleicht, so ist kein regelmässiger Gang der Abweichungen zwischen den beiden zu bemerken. Bald sind die Steeleschen, bald die Hittorfschen grösser. Bei *NaCl*, *NaBr*, *KCl*, *KBr*, K_2CrO_4, $MgSO_4$ sind die Steeleschen Anionenüberführungszahlen grösser als die durch die gewöhnliche Hittorfsche Methode gefundenen, während bei $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ das Gegenteil zutrifft. Wenn man aber die hier durch Berücksichtigung der Kataphorese erhaltenen Zahlen mit den Hittorfschen vergleicht, so findet man, dass die letzten für das Anion stets grösser

Tabelle 4. Wässrige Lösung.

Salz und Konzentration	$\frac{v}{u}$ (korr.)	$\frac{v}{u+v}$ (korr.)	$\frac{v}{u+v}$ (Mittel)	*S.*	*M.*	*H.*
	1·63	0·619				
	1·62	0·618				
½-norm. *NaCl*	1·62	0·618	0·618	0·597	0·598	0·626
	1·61	0·617				
	1·62	0·618				
	1·61	0·618				
	1·62	0·618				
½-norm. *NaBr*	1·63	0·620	0·619	—	—	0·625
	1·59	0·614				
	1·66	0·626				
	1·63	0·619				
	1·03	0·508				
½-norm. *KCl*	1·05	0·512	0·510	0·495	—	0·513
	1·05	0·512				
	1·01	0·501				
½-norm. *KBr*	1·01	0·503	0·505	0·478	—	—
	—	0·504				
	1·03	0·508				
	0·942	0·485				
½-norm. K_2CrO_4	0·920	0·479	0·484	0·447	—	0·512
	0·947	0·486				
	0·938	0·484				
	1·98	0·665				
½-norm. $CaCl_2$	2·00	0·667	0·666	0·681	—	0·675
	1·98	0·666				
	2·17	0·684				
½-norm. $MgCl_2$	2·15	0·683	0·685	0·705	—	0·690
	2·21	0·688				
	2·33	0·697				
norm. $MgCl_2$	2·31	0·697	0·697	0·722	—	0·709
	2·30	0·697				
	2·12	0·680				
½-norm. $MgSO_4$	2·12	0·679	0·680	0·693	0·684	0·700
	2·14	0·682				
	2·30	0·697				
norm. $MgSO_4$	2·30	0·697	0·698	0·715	0·703	0·740
	2·31	0·698				
	2·56	0·719				
2-norm. $MgSO_4$	2·47	0·713	0·717	0·737	0·693	0·750
	2·55	0·718				
	2·57	0·720				
½-norm. *LiCl*	2·56	0·719	0·718	0·716	0·687	0·753
	2·51	0·716				
	2·68	0·728				
norm. *LiCl*	2·81	0·737	0·734	0·751	0·680	0·745
	2·71	0·731				
	2·78	0·737				
½-norm. $SrCl_2$	1·74	0·635	0·635	0·625	—	—
norm. $SrCl_2$	1·79	0·642	0·641	0·665	—	—
	1·78	0·640				

sind. Die Differenz ist natürlich nicht immer dieselbe, denn wie gesagt, ist die Übereinstimmung bei KCl und $NaCl$ eine ausgezeichnete. Doch ist auch hier die von mir gefundene Überführungszahl etwas kleiner für das Anion als der Hittorfsche Wert. Durch die ganze Reihe von Salzen, die in dieser Arbeit gemessen worden sind, findet man diesen Parallelismus mit den Hittorfschen Zahlen. Dies ist in völligem Einklang mit der schon vielfach plausibel gemachten Annahme, dass diese Salze komplexe Anionen bilden, wodurch ihre nach Hittorf gemessene Anionenüberführungszahl grösser wird als die Grösse $\frac{v}{u+v}$, worin v die Beweglichkeit der einfachen Anionen und u die der einfachen Kationen bezeichnet[1]). Es ist also aller Grund vorhanden, unsere Zahlen als die richtigern anzunehmen. Ob sie völlig richtig sind, lässt sich erst dann entscheiden, wenn die mathematische Theorie[2]) dieser elektrolytischen Vorgänge so weit entwickelt ist, dass man über das Eintreten etwaiger Konzentrationsveränderungen an den Grenzen infolge der Anwesenheit komplexer Ionen orientiert ist. Denn die Fortbewegung der Grenzen ergibt mit Sicherheit das Geschwindigkeitsverhältnis der beiden fraglichen Ionen, und ob dies auch das Beweglichkeitsverhältnis darstellt, hängt allein davon ab, dass das Potentialgefälle auf der Innenseite an den beiden Grenzen das gleiche ist.

Wir wissen aber, welchen enormen Einfluss die Anwesenheit komplexer Ionen auf die durch die alte Hittorfsche Methode bestimmten Überführungszahlen haben kann, und deshalb können wir, da uns der Einfluss komplexer Ionen auf die Ergebnisse der direkten Methode unbekannt ist, keine vollkommene Übereinstimmung zwischen den Resultaten der beiden Methoden in denjenigen Fällen erwarten, wo ohne Zweifel Komplexbildung ins Spiel kommt. Ein Parallelismus sollte aber existieren und ist auch, wie wir gesehen haben, wirklich vorhanden. Es ist möglich, dass in solchen Fällen das Verhältnis der Beweglichkeiten zweier gegebenen Ionen genauer durch die direkte, als durch die analytische Methode ermittelt wird. Sicher ist nur, dass dies Verhältnis durch die Hittorfsche Methode nicht angegeben wird und wahrscheinlich auch nicht durch die unserige, da unter der Voraussetzung invariabler Überführungszahl bei fehlender Komplexbildung das Beweg-

---

[1]) Siehe Steele, loc. cit.

[2]) die zu berücksichtigen hätte, dass der Mittelelektrolyt aus einem Gemisch einfacher und komplexer Ionen bestände, deren Konzentrationen gemäss des Massenwirkungsgesetzes zusammenhängen.

lichkeitsverhältnis $\frac{Cl'}{\frac{1}{2}Ca^{\cdot\cdot}} = 1{\cdot}27$ sein sollte[1]), während es nach Tabelle 4 $= 2{\cdot}00$ gefunden wurde. Es dürfte also, wie auch Steele schon wahrscheinlich machte, die Komplexbildung Konzentrationsverschiedenheiten des Mittelelektrolyten an den beiden Grenzen bedingen.

Versuche in Gelatine.

Für die Versuche in Gelatine wurde derselbe Apparat wie bisher benutzt. Das vierschenklige Rohr wurde mit dem salzhaltigen flüssigen Gelee gefüllt und zum Abkühlen in kaltes Wasser gestellt. Wenn das Gelee fest geworden war, wurde der Apparat herausgenommen und die überstehenden Enden der Gelatine glatt abgeschnitten. Die Verbindung zwischen Mittelelektrolyten und Indikatorgelee wurde mittels einer kleinen Menge wässriger Indikatorlösung gemacht. Die Grenzen erscheinen ebenso, wie oben beschrieben worden ist, und sind ebenso scharf und leicht abzulesen, als wenn in wässriger Lösung gearbeitet wird. Es ist manchmal möglich, durch Verwendung von Gelatine solche Indikatoren zu benutzen, die in wässriger Lösung nicht brauchbar sind. Will man z. B. $^1/_2$-norm. Lithiumchlorid mit *Cu* von unten als Kationenindikator messen, so bekommt man in wässriger Lösung keine *CuLi*-Grenze, sondern nur eine bläuliche Färbung, die schnell das ganze Rohr anfüllt. In Gelatine aber bekommt man eine gute scharfe Grenze zwischen *Cu* und *Li*. Bei der Verwendung von *Li* als Indikator für *K* und *Na* dringen die blauen Kupferionen von der Anodenelektrodenflüssigkeit in das *Li*-Gelee hinein, und es entsteht eine *CuLi*-Grenze im Elektrodengefäss, und zwar nicht eine unscharfe Diffusionsgrenze, sondern eine scharf abgeschnittene richtige elektrolytische Grenze. Dies zeigt, dass *Cu* auch von oben als Indikator für *Li* in Gelatine dienen kann. Das kommt daher, dass das feste Gelee die schwerere Kupferlösung am Heruntersinken verhindert. Noch eine interessante Beobachtung ist folgende. In dem Kathodenelektrodengefäss, wo sich eine Lösung von Kupferacetat befindet, schreitet die blaue Färbung in das unten liegende *NaAc*-Gelee hinein, und zwar viel schneller als es geschehen würde, wenn es sich nur um eine einfache Diffusion handelte, wie durch einen zu gleicher Zeit angestellten Versuch ohne Elektrolyse festgestellt wurde. Da die Kupferionen nach der Kathode, d. h. in der umgekehrten Richtung wandern, so muss diese blaue Farbe dem Vor-

[1]) Siehe Steele und Denison, Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 751 (1901). — Trans. Chem. Soc. Journ. **81**, 456 (1902).

handensein von Komplexionen im Kupferacetat zugeschrieben werden. Die besondere Farbe des Kupferacetats spricht ebenfalls hierfür. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse der in Gelatine ausgeführten Messungen.

Masson hat gefunden, dass bei $LiCl$ in Gelatine die Überführungszahl zwischen den Konzentrationen $^1/_2$-n. und 2-n. beinahe konstant bleibt. Dies ist ganz merkwürdig, denn alle andern Beobachter haben eine bedeutende Änderung der Überführungszahl mit der Konzentration in wässriger Lösung gefunden. Die Versuche mit $LiCl$ habe ich wiederholt und ausserdem die Überführungszahlen von $SrCl_2$ in wässriger und gelatinierter Lösung bei verschiedenen Konzentrationen untersucht, um zu sehen, ob die Überführungszahl in Gelee auch bei $SrCl_2$ in verschiedenen Konzentrationen konstant bleibt, und um zu gleicher Zeit die Wirkung des Gelatinegehalts ausfindig zu machen. Es wurde nicht nur eine feste, sondern auch eine flüssige Gelatinelösung genommen. Manchmal ist es sogar möglich, ein und dieselbe Gelatinelösung, sowohl im flüssigen wie auch im festen Zustande zu messen, da die frisch hergestellte Gelatinelösung nur langsam erstarrt. Manchmal wurde nachmittags eine Gelatinelösung hergestellt und sofort nach ihrer Abkühlung zu Messungen verwendet, während das Gelee noch flüssig war. Am nächsten Morgen war Erstarrung eingetreten, und die Messungen konnten dann also im festen Gelee gemacht werden.

Bezüglich der Grösse der Kataphorese ist zunächst bemerkenswert, dass sie offenbar von der Schichtdicke des Gelees ganz unabhängig ist, denn der Betrag ist in den Versuchen von Tabelle 5 gegen die in 2 und 3 von genau derselben Grössenordnung, obwohl die Länge der Gelatineschicht etwa fünfmal so gross war. Deshalb ist es auch sehr wohl denkbar, dass die von Bein[1]) und insbesondere jüngst von Hittorf[2]) studierten kataphoretischen Erscheinungen an dünnen Membranen nichts anderes sind, als die von uns bei Gelatine festgestellten Effekte.

Aus Tabelle 5 ersieht man, wie gross der Unterschied zwischen den Überführungszahlen desselben Salzes in Wasser und in Gelatine manchmal ist. Wir wollen das Verhältnis $\frac{v}{u}$ betrachten, da es empfindlicher gegen kleine Änderungen von u und v ist als die Hittorfsche Überführungszahl $\frac{v}{u+v}$.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 439 (1899).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 612 (1902).

Tabelle 5.

In Gelatine.

Salz und Konzentration	Gelatinegehalt fest oder flüssig	Die in gleichen Zeiten zurückgelegten Wege: Anion	Anion	Kation	Kataphorese: Kathode	Anode	$\frac{v}{u}$ korrig.	$\frac{v}{u+v}$ korrig.	$\frac{v}{u+v}$ Mittel	Stromstärke	Kationindikator
$^1/_2$-n. $SrCl_2$	12% sehr fest	B_2 655	B_1 678	B_1 345	— 17	+ 14	1·85	0·650		0·017	*Cu* von unten
„	20% „ „	B_4 412	B_3 591	B_3 295	— 16	+ 11	1·88	0·653	0·652	0·018	„
„	2% gerade fest	B_4 302	B_3 433	B_3 207	— 16	+ 13	1·89	0·655		0·036	„
„	„	B_2 490	B_1 507	B_1 250	— 17	+ 13	1·86	0·652		0·036	„
„	2% flüssig	D_4 217	D_2 723	D_2 406	— 11	+ 7	1·73	0·633		0·020	*Mg* von oben
„	„	D_4 286	D_2 954	D_2 524	— 23	+ 15	1·73	0·633	0·634	0·020	„
„	1% „	D_4 146	D_2 486	D_2 266	— 8	+ 9	1·74	0·635		0·020	„
„	0% „	D_4 237	D_2 790	D_2 438	— 11	+ 9	1·74	0·635	0·635	0·039	„
norm. $SrCl_2$	20% fest	B_1 384	B_2 371	B_2 164	— 20	+ 8	2·04	0·672	0·671	0·016	*Cu* von unten
„	„	C_4 126	C_3 202	C_3 93	— 5	+ 4	2·03	0·670		0·015	„
	4% flüssig	H_4 203	H_2 690	H_2 363	— 11	+ 7	1·83	0·648	0·648	0·039	*Mg* von oben
„	0% „	D_4 249	D_2 830	D_2 426	— 25	+ 23	1·79	0·642	0·641	0·039	„
	0% „	D_4 194	D_2 646	D_2 340	— 24	+ 10	1·78	0·640		0·070	„
$^1/_2$-n. $LiCl$	12% fest	H_4 224	H_3 747	H_3 290	+ 8	— 24	2·83	0·738	0·738		*Cd* von unten
„	„	E_4 469	E_2 1037	E_2 398	+ 6	— 24	2·80	0·737			
norm. $LiCl$	20% fest	H_1 600	H_2 1346	H_2 537	+ 26	— 34	2·73	0·733	0·729	—	„
„	„	E_3 304	E_2 312	E_2 126	+ 11	— 4	2·66	0·725			

Für $^1/_2$-norm. $SrCl_2$ haben wir:

in wässriger Lösung	$\frac{v}{u} = 1{\cdot}74$
in flüssiger Gelatine	$= 1{\cdot}73$
in festem Gelee	$= 1{\cdot}85$

Ferner haben wir in normaler Lösung:

in Wasser	$\frac{v}{u} = 1{\cdot}79$
in flüssiger Gelatine	$= 1{\cdot}83$
in festem Gelee	$= 2{\cdot}04$

Daraus geht die merkwürdige Tatsache hervor, dass, solange das Medium flüssig ist, man ganz dieselbe Überführungszahl wie in Wasser bekommt.

Ferner ist aus Tabelle 5 zu ersehen, dass, wenn das Gelee fest ist, der Gelatinegehalt gar keinen Einfluss auf die Überführungszahl ausübt. Bei einer Zustandsänderung von flüssig zu fest ändert sich die Überführungszahl, und zwar in dem Sinne, dass die Anionenüberführungszahl grösser wird. Das deutet darauf hin, das das Anion schneller wandert als in Wasser, im Vergleich zum Kation. Da nun die absolute Geschwindigkeit beider Ionen in Gelee etwas kleiner ist als in Wasser, so muss die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations im Verhältnis zum Anion in Gelee verlangsamt werden.

Wenn wir das Gelee als ein System betrachten, bestehend aus einer unendlich grossen Anzahl von Kapillarröhren, so können wir leicht begreifen, dass einer jeden Ionengattung ihr eigener spezifischer Reibungskoeffizient zukommen wird, und die verschiedenen Ionengattungen werden durch die Kapillarröhren mit andern relativen Geschwindigkeiten wandern wie im Wasser. Diese Folgerung wurde auch schon von Masson ausgesprochen, indem er sich in Bezug auf die Änderung der Überführungszahl mit der Konzentration folgendermassen äusserte:

„The values of u and v are not necessarily quite the same for the same ions in different strengths of solution. Nor can it be assumed that all ions are equally affected in this way. More probably each has what may be termed its own frictional coefficient."

Wenn wir ferner das Gelee als ein System von Kapillarröhren betrachten, so ist einleuchtend, warum die Überführungszahl unabhängig von dem Gelatinegehalt ist. Mit der Annahme des flüssigen Zustandes verschwinden die Kapillarröhren, und wir bekommen dann dieselbe Überführungszahl wie im Wasser.

Interessant ist es auch zu beobachten, dass die Änderung der Überführungszahl beim Übergang von Wasser zu Gelatine, ganz in der-

selben Richtung vor sich geht wie beim Übergang von einer verdünntern zu einer konzentriertern wässrigen Lösung, die Anionenüberführungszahl wird in beiden Fällen vergrössert.

Es sind noch einige experimentelle Punkte, denen ich eine kurze Besprechung widmen möchte. Wenn man nämlich *Mg*-Salze mit *Cd* als Indikator misst, so bekommt man besonders in 2-norm. Lösungen öfters zwei Kationengrenzen, die hintere schwächer als die vordere. Beide bewegen sich nach der Kathode, aber nicht mit gleicher Geschwindigkeit. Es liegt die Möglichkeit vor, dass infolge der Komplexbildung bei zwei verschiedenen $CdCl_2$-Konzentrationen dieselbe Cd''-Ionenkonzentration herrschen kann. Dann sind diese beiden Lösungen bei gleicher Cd''-Konzentration infolge ihres verschiedenen $CdCl_2$-Gehaltes durch eine optische Grenze getrennt, während ausserdem noch eine andere, richtige Ionengrenze zwischen den *Cd*- und *Mg*-Ionen vorliegt. Diese Annahme ist aber unwahrscheinlich, und das Phänomen scheint überhaupt mehr an das *Mg* gebunden zu sein. Mit *Cd* hinter *Na* wurde nie mehr als eine Grenze beobachtet. Anderseits habe ich fast immer beim Gebrauch von *Mg*-Salzen, sowohl als Indikator wie auch als Mittelelektrolyt zwei Grenzen bekommen. Es ist auch sehr unwahrscheinlich, dass Komplexbildung in der *Cd*-Lösung der Erscheinung zu Grunde liegt, denn diese Komplexe sind ja Anionen und wandern von der Grenze hinweg nach der Anode, während die Grenze selbst in der andern Richtung fortschreitet. Eine mögliche Erklärung wäre folgende. Aus der Änderung der Überführungszahl von $MgCl_2$ mit der Verdünnung schliessen wir, es seien komplexe Anionen vorhanden. In einer 2-norm. Lösung von $MgCl_2$ müssen eine ganze Menge Anionen vom Typus $MgCl_2.Cl_2''$ vorhanden sein, die nach der Anode wandern. Um nach der Anode zu kommen, müssen diese Komplexe jedoch über die $\frac{Cd}{Mg}$-Grenze hinweg wandern. Für Anionen, die nicht mit den vorhandenen Lösungen reagieren, ist aber diese Grenze durchlässig, und infolgedessen häufen sich solche Ionen in der Kadmiumindikatorlösung an. Da es aber hier an Mg''-Ionen mangelt, müssen sie nach dem Massenwirkungsgesetz wieder dissociieren, und die dadurch gelieferten Mg''-Ionen werden wieder nach der Kathode mitgeschleppt, so dass die Komplexe endlich vollständig dissociieren werden. Nun haben wir aber Mg''- hinter Cd''-Ionen, d. h. schneller wandernde Ionen hinter langsamern, und eine richtige Grenze kann deshalb nicht erwartet werden. Es ist aber in manchen Fällen möglich, dass eine Grenze bestehen kann, wenn die schnellern Ionen den langsamern fol-

gen, aber in diesem Falle ist die Geschwindigkeit des Fortschreitens keine konstante. In der Tat habe ich immer gemerkt, dass die hintere Grenze eine grössere Geschwindigkeit hat als die vordere, richtige Grenze, und infolgedessen holt sie die letztere ein. Die beiden Grenzen bleiben dann zusammen, und erst nachdem dieses stattgefunden hat, wird das Verhältnis $\frac{V}{U}$ ganz konstant. Bei dem Auftreten der beschriebenen Erscheinung habe ich immer gewartet, bis die Grenzen zusammen kamen, bevor ich zu messen anfing. Ich will durchaus nicht behaupten, dass diese Erklärung zutreffend ist, da, wie schon früher erwähnt, die mathematische Theorie dieser Komplexionenbewegung noch nicht entwickelt ist, und wir über die Wirkung dieser komplexen Ionen auf die Grenzgeschwindigkeiten anderer Ionengattungen noch im Dunkeln sind. Eine ganz andere Art von Sekundärgrenze wurde manchmal beobachtet, aber nur am Ende eines Versuchs, wo *Cu* oder *Cd* als Indikator benutzt worden war. Es erschien nämlich am Ende des Versuchs eine sehr scharfe Grenze an dem Anodenende des Mittelapparats. Nehmen wir an, es wurde 2-norm. $MgCl_2$ mit *Cd* als Indikator gemessen. Dann erschien ganz unten im Rohr, wo die $\frac{Cd}{Mg}$-Grenze war, eine sehr scharfe Grenze zwischen dem $CdCl_2$ und etwas Unbekanntem. Aus der Schärfe der Grenze ging hervor, dass der Unterschied im spezifischen Gewichte an beiden Seiten der Grenze ein beträchtlicher war. Dieses und die Tatsache, dass sich die Grenze ausserordentlich langsam bewegte, aber doch mit konstanter Geschwindigkeit, gab zur Annahme von der Anwesenheit von Gelatine in diesem Teil Veranlassung. Nachdem der Versuch eingestellt war, was immer getan wurde, sobald diese Grenze erschien, wurde die Flüssigkeit zwischen dieser Grenze und dem Indikatorgelee herausgenommen, und sie zeigte sich wirklich sehr gelatinehaltig. In einem Fall war dieser Teil sogar ganz fest.

Diese Erscheinung muss entweder einer Vorwärtsbewegung der Gelatine wegen der Kataphorese oder einer elektrischen Überführung der Gelatine zugeschrieben werden. Obwohl diese Annahme ziemlich merkwürdig zu sein scheint, ist sie doch sehr wahrscheinlich, denn, wenn es bloss eine Verschiebung des Gelees wäre, würde man keine glatte scharfe, sondern eine ganz unregelmässige Grenze bekommen. Eine Heraustreibung der Gelatine findet wirklich statt, aber gewöhnlich an der Kathode. Ferner habe ich öfters bemerken können, dass wenn die Kupferlösung im Kathodenelektrodengefäss sehr arm an Kupfer ist, also wenn sich Wasserstoff zu entwickeln beginnt, dann sich manchmal

ein gelatineartiger Niederschlag an der Kathode abscheidet, was auch für die Annahme einer Überführung der Gelatine spricht. Es scheint also sehr plausibel zu sein, dass die Gelatine eine Verbindung mit gewissen Salzen eingeht, und zwar in der Weise, dass sie ein komplexes Kation bildet. Masson hat sich auch in diesem Sinne geäussert, indem er, von seinen Messungen der Überführungszahl von *HCl* in Gelatine sprechend, sagt[1]):

„In support of this view of the case it may be pointed out that the various proteids have the power of combining with acids and alkalies to form compounds of a salt character, and that there are good reasons for regarding the proteids as weak acids and bases. They themselves in accordance with this character have practically no ionising tendency, but the salts which they form with strong acids and bases ionise well. It is not difficult to understand that gelatine itself or some complex product of its hydrolysis behaves in this way, so that what purports to be a solution of acid in gelatine does not contain free acid until a certain excess has been odded. The phenomena observed in the experiments would thus be explained, and moreover some light would be thrown upon the liquifaction of gelatine by cold acids and alkalies, and also upon the swelling of jelly in water, the latter being due to the osmotic pressure of the complex ions incapable of penetrating the jelly mesh.

Zusammenfassung.

1. Die Steelesche direkte Methode zur Bestimmung von Überführungszahlen gibt, unter Berücksichtigung der Kataphorese, vollkommen genaue Zahlen für die einfachen Salze der Alkalimetalle, ausser Lithium.

2. Bei Salzen, wo Komplexbildung oder Hydrolyse stattfindet, liefert die Methode Zahlen, die nicht mit den Hittorfschen übereinstimmen, obwohl ein Parallelismus zwischen den beiden Zahlenreihen existiert.

3. Die hierdurch erhaltenen Zahlen dürfen nicht eher als richtig angenommen werden, bis die mathematische Theorie des Einflusses von komplexen Ionen auf die Konzentration des Mittelelektrolyten auf der Grenze ausgearbeitet worden ist.

4. Die in Gelee erhaltenen Zahlen sind verschieden von den in wässriger Lösung erhaltenen. Wenn die Gelatine aber flüssig ist, werden dieselben Werte wie in wässriger Lösung gefunden. Abgesehen

[1]) Austral. Assoc. for advancement of Science 1901, 205.

davon hat der Gelatinegehalt gar keinen Einfluss auf die Überführungszahl.

5. Es scheint, dass die Geschwindigkeit der Kationen in fester Gelatine im Verhältnis zu der der Anionen verlangsamt wird, und daher bekommt man in festem Gelee eine in Bezug auf das Anion zu grosse Überführungszahl. Dasselbe findet in sehr konzentrierten wässrigen Lösungen statt, so dass also auch hier für das Anion ein zu grosser Wert gefunden wird, und es könnte sein, dass hier auch die spezifischen Reibungskoeffizienten der Ionen in Betracht kommen, obwohl in diesem Falle auch die Komplexbildung eine grosse Rolle spielt.

6. Es ist wahrscheinlich, dass Gelatine mit gewissen Salzen in Verbindung treten kann, wobei sie als komplexes Kation vorhanden ist.

Es ist mir an dieser Stelle eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Abegg, für die Anregung zu dieser Arbeit und das mir stets bewiesene Wohlwollen und Interesse meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Robert Beckett Denison, evangelischer Konfession, bin am 25. Mai 1879 zu Huddersfield in der Grafschaft Yorkshire, England, als Sohn des dortigen Schuldirektors, Robert Denison, geboren. Den ersten Unterricht erhielt ich in einer Elementarschule und später in den „Salt Schools, Shipley". Im Sommersemester 1896 liess ich mich an der Victoria Universität (Yorkshire College) zu Leeds immatrikulieren, wo ich mich dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie widmete. Im Jahre 1899 promovierte ich dortselbst mit dem Prädikat eines „Baccalaureus Scientiae", und ein Jahr später „1st class in the Honours School of Chemistry", wobei ich das „University Scholarship" für Chemie erhielt.

Im Herbst 1900 liess ich mich an der technischen Hochschule zu Aachen immatrikulieren und Ostern 1901 an der Universität zu Breslau, wo ich im Institut des Herrn Prof. Dr. Ladenburg arbeitete. In demselben Jahre wurde mir auf Empfehlung des Yorkshire College ein „Research Scholarship of the 1851 Exhibition" bewilligt.

Während meiner Breslauer Studienzeit veröffentlichte ich in Gemeinschaft mit Dr. Steele eine Abhandlung über „Transport Numbers in very dilute Solutions".

Am 25. Mai 1903 bestand ich das Verbandsexamen und am 8. Juli 1903 das Rigorosum.

Im Laufe meiner Studienzeit habe ich die Vorlesungen und Übungen folgender Professoren und Dozenten besucht:

Abegg, Baumgartner, Borchers, Classen, Danneel, Dawson, Ingle, Ladenburg, London, Mac Crae, Patterson, Rogers, Smithells, Stroud, Stahlschmidt.

Allen diesen Herren spreche ich meinen besten Dank aus.

Thesen.

1. Man ist berechtigt, die Legierungen als chemische Verbindungen aufzufassen.

2. Das Blau des Himmels und der Meere ist durch Reflexion an suspendierten Teilchen hervorgerufen.

3. Die sogenannten „flüssigen Kristalle“ sind als eigener Aggregatzustand zu betrachten.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.